

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16219 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/28, H01M 2/16 (YAMAMOTO, Kazushige) [JP/JP]. 藤田 茂 (FUJITA, Shigeru) [JP/JP]. 植谷慶裕 (UETANI, Yoshihiro) [JP/JP]. 能見俊祐 (NOUMI, Shunsuke) [JP/JP]. 江守秀之 (EMORI, Hideyuki) [JP/JP]. 山村 隆 (YAMAMURA, Yutaka) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05779
- (22) 国際出願日: 2000 年 8 月 28 日 (28.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 細田芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-0012 大阪府大阪市中中央区谷町二丁目8番1号 大手前M2ビル 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/246235 1999 年 8 月 31 日 (31.08.1999) JP (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積一丁目1番2号 Osaka (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山本一成
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MICROPOROUS FILM

(54) 発明の名称: 微多孔フィルム

(57) Abstract: A microporous film which is excellent not only in permeability and mechanical strength but in low-temperature SD function and high-temperature breakage resistance. It is made of a resin composition comprising 1 to 50 wt.% polymer formed at least from an unsaturated fused alicyclic compound by ring-opening polymerization and 1 to 50 wt.% at least one resin ingredient selected from the group consisting of polyolefins having a weight-average molecular weight of 500,000 or lower, thermoplastic elastomers, and graft copolymers.

(57) 要約:

透過性能および機械的強度に優れるとともに低温でのSD機能と高温での耐破膜性に優れた微多孔フィルムを提供すること。少なくとも不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体を1～50重量%と、重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類、熱可塑性エラストマーおよびグラフトコポリマーからなる群より選ばれる1種以上の樹脂成分を1～50重量%含有する樹脂組成物からなる微多孔フィルム。

WO 01/16219 A1

明 細 書

微多孔フィルム

技術分野

本発明は、微多孔フィルムに関する。より詳しくは、電池用セパレータなどに使用される微多孔フィルムに関するものである。

従来技術

リチウムなどの軽金属を電極とする非水電解液電池は、エネルギー密度が高く自己放電も少ないため、電子機器の高性能化、小型化などを背景として利用範囲を大きく広げてきている。このような非水電解液電池の電極としては帯状の正極、負極およびセパレータを積層し捲回して構成することにより、広い有効電極面積を確保した渦巻状捲回体が用いられている。セパレータは、基本的には両極の短絡を防止するとともに、その微多孔構造によりイオンを透過させて電池反応を可能とするものであるが、電池外部での誤接続などにより異常電流が発生した場合に電池内部温度の上昇に伴い樹脂が熱変形して微多孔を防ぎ電池反応を停止させる、いわゆるシャットダウン機能（SD機能）を有するものが安全性向上の観点から採用されている。

このようなSD機能を有するセパレータとしては、例えば、ポリエチレン製微多孔フィルムやポリエチレンとポリプロピレンとからなる多層構造の微多孔フィルムなどが知られている。

しかしながら、昨今のリチウムイオン二次電池などの進歩により、上記SD機能のみならず、シャットダウン後にさらに温度が上昇した時に、セパレータ自身が熔融破膜（メルトダウン）したり、または可塑化され破断する状態がおこると

、電池の発火、爆発の危険性があるため、より高い温度でも耐熱性であることが望まれている。特に、高容量化された電池や電池内部抵抗の低減がすすむと、発熱が大きくなる要素が増すため、ますます重要である。

上記問題に対してはシャットダウン温度（SD温度）と破膜温度の差が大きく、また、破膜温度が高いほど、高温特性が良好で安全性の高い電池用セパレータが知られている。例えば、特開昭63-308866号公報では、低融点ポリエチレンと高融点のポリプロピレンからなる単膜を積層化することにより、高強度かつ優れた高温特性を有する微孔性多孔膜が開示されているが、積層化のためセパレータの内部抵抗が高くなり、高出力用途など高性能電池に対するセパレータとしては不向きである。また、特開平10-298325号公報では、低分子量ポリエチレンとポリプロピレンを含有した高分子量ポリエチレン組成物からなる微多孔膜が開示されているが、急激な温度上昇にさらされた場合には、微多孔膜の大部分を占めるポリエチレン素材が容易に熔融するため破断しやすくなり、危険性が大きくなる。また、今後の高出力用途など高性能電池には従来高耐熱型とされてきたポリプロピレン含有セパレータを越える耐熱性が待望されている。

発明の開示

本発明の目的は、透過性能および機械的強度に優れるとともに低温でのSD機能と高温での耐破膜性に優れた微多孔フィルムを提供することにある。

本発明の他の目的は、本発明の微多孔フィルムからなる電池用セパレータを提供することにある。

本発明のさらに他の目的は、本発明の電池用セパレータを用いてなる電池を提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成すべく、鋭意検討した結果、少なくとも不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体と、重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類、熱可塑性エラストマー又はグラフトコポリマーとからなる微多孔フィルムが

低SD温度と高破膜温度を有する優れた機能が得られることを見だし本発明に至った。

即ち、本発明の要旨は、

- (1) 少なくとも不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体を1～50重量%と、重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類、熱可塑性エラストマーおよびグラフトコポリマーからなる群より選ばれる1種以上の樹脂成分を1～50重量%含有する樹脂組成物からなる微多孔フィルム、
- (2) 前記(1)記載の微多孔フィルムからなる電池用セパレータ、及び
- (3) 前記(2)記載の電池用セパレータを用いてなる電池、に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明に用いられる不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体（以下、第1樹脂成分ともいう）は、主鎖にそのモノマー単位に由来する脂肪族環と二重結合とを有する。また、該開環重合体は、その二重結合の一部を水素添加してもよい。

前記不飽和縮合脂環化合物は、次の3つの系列に大別される。第一の系列としては、狭義の縮合脂環化合物として分類されるもののうちで、開環重合後、主鎖に組み込まれる二重結合を環の1つに有する不飽和化合物が挙げられる。また、それらの不飽和化合物の水素原子の幾つかが他の置換基に置き換わった誘導体も含めて、不飽和縮合脂環化合物として使用できる。この具体例として、ビシクロ〔3. 2. 0〕ヘプト-6-エン、ビシクロ〔4. 2. 0〕オクト-7-エン及びそれらの誘導体等が挙げられる。

第二の系列としては、有橋環化合物として分類されるもののうちで、開環重合後、主鎖に組み込まれる二重結合を環の1つに有する不飽和化合物が挙げられる。また、それらの不飽和化合物の水素原子の幾つかが他の置換基に置き換わった誘導体も含めて、不飽和縮合脂環化合物として使用できる。この具体例として、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン（本明細書においてはノルボルネンと

もいう)、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシメチルエステル等のノルボルネン誘導体、ビシクロ〔2. 2. 2〕オクト-2-エン及びその誘導体等が挙げられる。

第三の系列としては、有橋環でかつ縮合脂環を有し、開環重合後、主鎖に脂肪族環及び二重結合とを有する化合物が挙げられる。この具体例としては、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2,6}〕デカ-3, 8-ジエン(ジシクロペンタジエン)、テトラシクロドデセン及びその誘導体等が挙げられる。

これらの不飽和縮合脂環化合物の中では、原料供給等の観点から、ノルボルネン及びノルボルネン誘導体が好ましい。また、これらの不飽和縮合脂環化合物は、単独で又は2種以上を混合して又は順次開環重合することができる。

前記不飽和縮合脂環化合物の開環重合体として、好ましくはポリノルボルネンなどが用いられ、中でも平均分子量の高いポリノルボルネンゴムが、分散性の点から、より好ましく用いられる。

また、本発明の微多孔フィルムには、重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類、熱可塑性エラストマーおよびグラフトコポリマーからなる群より選ばれる1種以上の樹脂成分(以下、第2樹脂成分ともいう)が用いられる。

重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類としては、好ましくはSD温度の低下の観点から重量平均分子量50万未満、さらに好ましくは重量平均分子量30万以下のポリオレフィン類であり、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、エチレン-アクリルモノマー共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの変性ポリオレフィン樹脂が挙げられる。特に好ましくは、重量平均分子量50万未満、さらに特に好ましくは重量平均分子量30万以下のポリエチレン樹脂である。

熱可塑性エラストマーとしては、ポリスチレン系やポリオレフィン系、ポリジエン系、ポリ塩化ビニル系、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

グラフトコポリマーとしては、主鎖にポリオレフィン、側鎖に非相溶性基を有するビニル系ポリマーをグラフトしたグラフトコポリマーが挙げられるが、ビニル系ポリマーとしては、ポリアクリル類、ポリメタクリル類、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキシアルキレン類が好ましい。なお、ここで非相溶性基とは、ポリオレフィンに対して非相溶性の基を意味し、例えば、ビニル系ポリマーに由来する基などが挙げられる。

これらの樹脂は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

これらの中でも重量平均分子量50万以下のポリオレフィン樹脂、特に重量平均分子量50万未満の低融点のポリエチレンや、結晶性を有するポリオレフィン系エラストマー、溶融温度の低いポリメタクリル類を側鎖に有するグラフトコポリマーなどが、低いSD温度をもたらす点で好ましい。具体的には、示差走査熱量計(DSC)で観察される低温側が100～140℃のピークとなる部分に相当する重量平均分子量50万未満のポリオレフィン類および／または熱可塑性エラストマーが好ましい。

また、微多孔フィルムの強度を高くするために、重量平均分子量50万を超える超高分子量ポリエチレンなどの超高分子量ポリオレフィン樹脂をさらに配合することが好ましい。

本発明の微多孔フィルムは、前記第1樹脂成分と第2樹脂成分、さらに所望により重量平均分子量50万を超える超高分子量ポリオレフィン樹脂を含有した樹脂組成物からなるものである。

本発明において、第1樹脂成分の配合量は、樹脂組成物中1～50重量%の範囲であり、1～40重量%が好ましく、1～35重量%がより好ましい。該配合量の下限は、十分な耐熱性を有する微多孔フィルムを得る観点から、1重量%以上であり、また、その上限は、電池用セパレータとしての微多孔フィルムの特性を維持する観点から、50重量%以下である。

また、第2樹脂成分の配合量は、樹脂組成物中1～50重量%の範囲であり、

5～45重量％が好ましく、5～40重量％がより好ましい。該配合量の下限は、十分なSD温度を得る観点から、1重量％以上であり、また、その上限は、十分な空孔率を有し、電池用セパレータとしての微多孔フィルムの特性を維持する観点から、50重量％以下である。

また、重量平均分子量50万を超える超高分子量ポリオレフィン樹脂の配合量は、樹脂組成物中5～98重量％が好ましく、10～90重量％がより好ましい。

次に、本発明による微多孔フィルムの製造方法について説明する。

本発明による微多孔フィルムの製造には、乾式成膜法、湿式成膜法など公知の方法を利用することができる。例えば、前記樹脂組成物を溶媒と混合し、混練、加熱溶融しながらシート状に成形した後、圧延し、一軸方向以上に延伸し、溶媒を抽出除去することにより製造することができる。

該溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、沸点がこれらに対応する鉱油留分などが挙げられ、流動パラフィンなどの脂環式炭化水素を多く含む不揮発性溶媒が好ましい。また、溶媒の使用量としては、樹脂組成物と溶媒の混合物の60～95重量％であることが好ましい。樹脂組成物と溶媒の混合物を混練りし、シート状に成形する工程は、公知の方法により行うことができ、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いてバッチ式で混練りし、次いで、冷却された金属板に挟み込み急冷して急冷結晶化によりシート状成形物にしてもよく、Tダイなどを取り付けた押出機などを用いてシート状成形物を得てもよい。なお、混練りは、適当な温度条件下であればよく、特に限定されないが、好ましくは100～200℃である。

このようにして得られるシート状成形物の厚みとしては、特に限定されないが、3～20mmが好ましく、ヒートプレスなどの圧延処理により0.5～2mmの厚みにしてもよい。また、圧延処理の温度は、100～140℃が好ましい。

前記シート状成形物の延伸処理の方式としては、特に限定されるものではなく、通常のテンター法、ロール法、インフレーション法またはこれらの方法の組合せであってもよく、また、一軸延伸、二軸延伸などのいずれの方式をも適用することができる。また、二軸延伸の場合は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれかでもよい。延伸処理の温度は、100～140℃であることが好ましい。

脱溶媒処理は、シート状成形物から溶媒を除去して微多孔構造を形成させる工程であり、例えば、シート状成形物を溶剤で洗浄して残留する溶媒を除去することにより行うことができる。溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類などの易揮発性溶剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。かかる溶剤を用いた洗浄方法は、特に限定されず、例えば、シート状成形物を溶剤中に浸漬して溶媒を抽出する方法、溶剤をシート状成形物にシャワーする方法などが挙げられる。

これらの公知の方法によって前記樹脂組成物を成膜して微多孔フィルムを得た後、好ましくは、該微多孔フィルムを構成する樹脂組成物を架橋する。架橋には熱、紫外線および電子線からなる群より選ばれる1種以上を用いることができ、この架橋により不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体の二重結合を全部または一部消失させる。これらの中では、熱、紫外線を用いる架橋処理が、微多孔フィルムの構造安定性の点で望ましい。これらの架橋処理を施すことによって上記微多孔フィルムの耐熱性（高温での耐破膜性）は大きく向上する。

この耐熱性向上の理由は、必ずしも明白ではないが、各処理で生じたポリマーラジカルが二重結合に付加し、その際に不飽和縮合脂環式化合物の開環重合物どうし、あるいは該開環重合体とその他の樹脂成分との間で架橋反応が起こること、また、主鎖における二重結合の消失によってポリマー鎖自体のガラス転移温度

が大きく上昇することなどが考えられる。二重結合を消失させる割合は、所望の耐熱性を考慮して適宜選択されるが、80～100%（IRのピークの大きさに基づき算出）の消失率が好ましい。そして、これらにより耐熱性が大きく向上するものと考えられる。

前記架橋処理の方法として熱を用いる場合、一回で熱処理する一段式熱処理法でも、最初に低温でまず熱処理し、その後さらに高温での熱処理を行う多段式の熱処理法でもよく、あるいは昇温しながら熱処理する昇温式熱処理法でもよいが、通気度等の微多孔フィルムの元の諸特性を損なうことなく処理することが望ましい。一段式熱処理の場合には、微多孔フィルムの組成にもよるが、40℃～140℃が好ましい。また、低温から熱処理を開始し、その後、処理温度を上げていくと、微多孔フィルムの硬化とともに耐熱性がしだいに向上していくので、加熱によって通気度等の元の諸特性を損なうことなく高温に暴露することができるようになる。そのため、諸特性を損なわずに、短時間で熱処理を完了するためには、多段式あるいは昇温式熱処理法が好ましい。

多段式の熱処理法の最初の熱処理温度としては、微多孔フィルムの組成にもよるが、好ましくは40～90℃、2段目の熱処理温度としては、微多孔フィルムの組成にもよるが、好ましくは90～140℃である。また、必要に応じてさらに高温で、さらに短時間の3段目以降の熱処理を行ってもよい。処理時間は、微多孔フィルムの組成にもよるが、最初の熱処理には3～48時間程度、2段目のより高温での熱処理には0.5～6時間程度が好ましい。昇温式熱処理法の場合には、前記の多段式熱処理法に準じた条件で行えばよい。熱処理時の雰囲気は、空気でも構わないし、架橋状態をコントロールする意味で窒素ガスまたはアルゴンガスのような不活性ガスの雰囲気でもよい。

紫外線を用いる場合、例えば、成膜後の微多孔フィルムをそのまま空気中で、あるいは重合開始剤を含むメタノール溶液に含浸させ、溶媒乾燥後にこの微多孔フィルムを水銀ランプにて照射することにより、架橋処理を施すことができる。

また、照射時の熱コントロールのため、水中で紫外線照射を行なってもよい。

電子線を用いる場合、例えば、成膜後の微多孔フィルムを放射線線量 $0.1 \sim 10 \text{ Mrad}$ 照射することにより行なう。照射時の雰囲気は、熱処理法同様、空気でも構わないし、架橋状態をコントロールする意味で窒素ガスまたはアルゴンガスのような不活性ガスの雰囲気でもよい。

また、前記架橋処理工程に続いて、熱収縮の防止のため一般に微多孔フィルムをヒートセット（熱固定）してもよい。特に、本発明においては、前記のように熱を用いた架橋処理を行うことで、処理条件によっては実質的にヒートセットも可能となるが、ヒートセットとして不十分な場合には、熱収縮をよりよく防止するために、前記架橋処理後に、さらに加熱してヒートセットを行ってもよい。該ヒートセットする際の温度は、例えば、 $110 \sim 140^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 2$ 時間程度行えばよい。

以上のようにして得られる微多孔フィルムの厚みは、 $1 \sim 60 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 45 \mu\text{m}$ がより好ましい。その空孔率は、 $20 \sim 80\%$ が好ましく、 $25 \sim 75\%$ がより好ましい。その透過性として、例えば、JIS P8117に準拠した通気度が、 $100 \sim 1000 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ が好ましく、 $200 \sim 900 \text{ 秒}/100 \text{ cc}$ がより好ましい。その機械的強度として、例えば突き刺し強度は、 $200 \text{ gf}/25 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $300 \text{ gf}/25 \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。なお、該突き刺し強度の測定方法としては、後述の実施例に記載の方法が挙げられる。

微多孔フィルムのSD温度としては、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ がより好ましい。その熱破断温度としては、 150°C 以上が好ましく、 200°C 以上がより好ましい。

本発明の微多孔フィルムは、以上のように透過性能および機械的強度に優れるとともに低温SD効果や高温での耐破膜性にも優れた電池用セパレータとして使用することで、電池の様々な大きさや用途に対してより安全性を向上させること

が期待できる。

本発明の電池用セパレータは、非水電解液電池用セパレータとして使用するのが好ましく、本発明の電池は非水電解液電池として使用するのが好ましい。非水電解液電池としては、前記微多孔フィルムをセパレータとして用いてなるものであればよく、その構造、構成物質、および製造方法などについては通常の非水電解液電池およびその製造方法に用いられているものであれば特に限定はない。本発明の非水電解液電池は、本発明の微多孔フィルムを用いるので安全性に優れたものである。

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

(フィルム厚)

1 / 1 0 0 0 0 シックネスゲージおよび微多孔フィルムの断面の走査型電子顕微鏡により測定した。

(空孔率)

フィルムの単位面積 S (cm^2) あたりの重量 W (g)、平均厚み t (μm) 及び密度 d (g/cm^3) から下式にて算出した。

$$\text{空孔率}(\%) = (1 - (10^4 \times W / S / t / d)) \times 100$$

(通気度)

J I S P 8 1 1 7 に準拠して測定した。

(突き刺し強度)

カトーテック(株)製圧縮試験機「K E S - G 5」を用いて、突き刺し試験を行った。得られた荷重変位曲線から最大荷重を読み取り、突き刺し強度とした。針は、直径 1 mm、先端の曲率半径 0.5 mm のものを用い、2 cm / 秒の速度で行った。

(シャットダウン温度 (SD 温度))

25 mm ϕ の筒状の試験室を有し、試験室が密閉可能なステンレス鋼製のセルを使用し、下部電極は20 mm ϕ 、上部電極は10 mm ϕ の白金板（厚さ1.0 mm）を使用した。24 mm ϕ に打ち抜いた測定試料を電解液に浸漬して電解液を含浸させ、電極間に挟み、セルにセットした。電極はセルに設けられたばねにて一定の面圧がかかるようにした。電解液はプロピレンカーボネートとジメトキシエタンを容量比で1 : 1の割合で混合した溶媒に、ホウフッ化リチウムを1.0 mol / l の濃度になるように溶解させたものを用いた。

このセルに熱電対温度計と、抵抗計を接続して温度と抵抗を測定できるようにし、180℃恒温器中へ投入し、温度と抵抗を測定した。100～150℃の平均昇温速度は10℃/分であった。この測定により、抵抗が100 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ に達した時の温度をSD温度とした。

（熱破断温度）

幅3 mmの短冊状サンプルをチャック間を10 mmとしてとりつけ、セイコー電子製熱応力歪分析装置「TMA/SS100」にセットして、昇温速度毎分2℃にて昇温した。この昇温時の状態より評価し、短冊状サンプルが破断した時の温度を熱破断温度とした。

（面積収縮率）

60 mm ϕ に切り取った膜を、イメージスキャナにて144 dpiで読みとり、面積を画素数に変換してブランク値とした。次に同膜を105℃×1時間恒温乾燥機中に保持し、取り出した後、イメージスキャナにて144 dpiで読みとり、面積を画素数に変換して熱処理後の値とした。ブランクおよび熱処理後の面積画素数から、次式によって面積収縮率R（%）を求めた。

$$R(\%) = 100 \times (P_0 - P_1) / P_0$$

（P₀ : 収縮前画素数、P₁ : 収縮後画素数）

実施例1

ノルボルネンの開環重合体の粉末（日本ゼオン（株）製、「ノーソレックスN

B」、重量平均分子量200万以上、以下同じ) 20重量%、重量平均分子量30万のポリエチレン(融点132℃、以下同じ) 20重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン(融点144℃、以下同じ) 60重量%からなる樹脂組成物20重量部と流動パラフィン(凝固点-15℃、40℃における動粘度59 c s t、以下同じ) 80重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で85℃、6時間熱を用いた架橋処理を施し、ついで110℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

実施例 2

ノルボルネンの開環重合体の粉末15重量%、重量平均分子量10万のポリエチレン(融点130℃、以下同じ) 15重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン70重量%からなる樹脂組成物20重量部と流動パラフィン80重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で85℃、6時間熱を用いた架橋処理を施し、ついで110℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

実施例 3

ノルボルネンの開環重合体の粉末12重量%、重量平均分子量10万のポリエチレン15重量%、重量平均分子量60万の超高分子量ポリエチレン(融点13

5℃) 73重量%からなる樹脂組成物25重量部と流動パラフィン75重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、110℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、110℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で85℃、6時間熱を用いた架橋処理を施し、ついで110℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

実施例 4

ノルボルネンの開環重合体の粉末12重量%、オレフィン系熱可塑性エラストマー(軟化温度102℃、住友化学製「TPE821」)15重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン73重量%からなる樹脂組成物20重量部と流動パラフィン80重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4~0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で95℃、6時間熱を用いた架橋処理を施し、ついで115℃で2時間熱処理し、微多孔フィルムを得た。

実施例 5

ノルボルネンの開環重合体の粉末12重量%、グラフトコポリマー(主鎖:低密度ポリエチレン、側鎖:メチルメタクリレート樹脂、組成比70/30、軟化温度97℃、日本油脂製「モディパーA1200」)15重量%、重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン73重量%からなる樹脂組成物20重量部と流動パラフィン80重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で

小型ニーダーを用い約60分間溶解混練りした。その後これらの混練物を0℃に冷却された金属板に挟み込みシート状に急冷した。これらの急冷シート状樹脂を、115℃の温度でシート厚が0.4～0.6mmになるまでヒートプレスし、115℃の温度で同時に縦横3.5×3.5倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で95℃、6時間熱を用いた架橋処理を施し、ついで110℃で2時間熱処理し、微多孔フィルムを得た。

実施例 6

実施例4で得られた脱溶媒処理を行なった未架橋微多孔フィルムを120℃で5分間熱処理後、高圧水銀灯を用いて1J/cm²の条件で紫外線照射し、本発明の微多孔フィルムを得た。

比較例 1

重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン75重量%と低分子量ポリエチレン（分子量2000、三井化学製「ハイワックス200P」）25重量%からなる樹脂組成物20重量部と流動パラフィン80重量部を用いた以外は実施例1と同様に成膜し、得られた微多孔フィルムを空气中で115℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

比較例 2

重量平均分子量30万のポリエチレン67重量%と重量平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン33重量%からなる樹脂組成物15重量部と流動パラフィン85重量部を用いた以外は実施例1と同様に成膜し、得られた微多孔フィルムを空气中で115℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

比較例 3

重量平均分子量200万の超高分子量ポリエチレン（融点143℃）17重量部と流動パラフィン83重量部を用いた以外は実施例1と同様に成膜し、得られた微多孔フィルムを空气中で125℃で2時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

た。

比較例 4

ノルボルネンの開環重合体の粉末 2 重量%、重量平均分子量 300 万の超高分子量ポリエチレン 98 重量%からなる樹脂組成物 15 重量部と流動パラフィン 85 重量部とをスラリー状に均一に混合し、160℃の温度で二軸混練り機を用い、5 分間、溶解混練りして、混練り物を得た。この混練り物を急冷しながら、厚さ 5 mm のゲル状シートに成形した。このシートを 120℃の温度で厚みが 1 mm になるまでヒートプレスし、125℃の温度で同時に縦横 4 × 4 倍に二軸延伸し、ヘプタンを使用して脱溶媒処理を行った。その後、得られた微多孔フィルムを空气中で 85℃で 6 時間熱処理し、次いで空气中で 125℃で 1 時間熱処理して、微多孔フィルムを得た。

実施例 1 ～ 6、比較例 1 ～ 4 で得られた微多孔フィルムの特性を表 1 に示す。

表 1

		膜厚 [μm]	空孔率 [%]	通気度 [秒/100cc]	突き刺し強度 [gf/25 μm]	SD 温度 [°C]	熱破断温度 [°C]	面積収縮率 [%]
実 施 例	1	24	50	330	560	129	221	10
	2	25	47	320	600	127	218	9
	3	23	40	470	410	125	197	12
	4	25	42	380	550	131	236	9
	5	25	40	350	560	133	225	10
	6	25	42	340	540	133	216	8
比 較 例	1	24	44	340	570	127	151	18
	2	25	42	410	400	129	155	22
	3	27	58	290	650	149	159	11
	4	26	65	197	510	150	170	13

表 1 の結果より、実施例 1 ～ 6 で得られた微多孔フィルムは、いずれも適度な通気度、突き刺し強度を有し、SD 温度や面積収縮率が低く、特に比較例 1 ～ 4 で得られた微多孔フィルムと比べて、熱破断温度が顕著に高いものであることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明の微多孔フィルムは、透過性能や機械強度に優れるとともに、低温でのシャットダウン機能と高温での耐熱破膜性に優れたものであり、該微多孔フィルムを非水電解液電池用セパレータとして使用することで、安全性に優れた、様々な大きさや用途の非水電解液電池を得ることができるという効果が奏される。

請求の範囲

1. 少なくとも不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体を1～50重量%と、重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類、熱可塑性エラストマーおよびグラフトコポリマーからなる群より選ばれる1種以上の樹脂成分を1～50重量%含有する樹脂組成物からなる微多孔フィルム。
2. 架橋された樹脂組成物からなる請求項1記載の微多孔フィルム。
3. 不飽和縮合脂環式化合物の開環重合体がポリノルボルネンである、請求項1または2記載の微多孔フィルム。
4. 重量平均分子量50万以下のポリオレフィン類が、重量平均分子量50万未満のポリオレフィン樹脂である請求項1または2記載の微多孔フィルム。
5. 重量平均分子量50万未満のポリオレフィン樹脂が、重量平均分子量50万未満のポリエチレン樹脂である請求項4記載の微多孔フィルム。
6. 熱可塑性エラストマーが、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリジエン系、ポリ塩化ビニル系、又はポリエステル系の熱可塑性エラストマーである請求項1または2記載の微多孔フィルム。
7. グラフトコポリマーが、主鎖にポリオレフィン、側鎖に非相溶性基を有するビニル系ポリマーをグラフトしたコポリマーである請求項1または2記載の微多孔フィルム。

8. さらに重量平均分子量50万を超える超高分子量ポリオレフィン樹脂を含有する請求項1～7いずれか記載の微多孔フィルム。
9. 該超高分子量ポリオレフィン樹脂を樹脂組成物中に5～98重量%含有する請求項8記載の微多孔フィルム。
10. 請求項1～9いずれか記載の微多孔フィルムからなる電池用セパレータ。
11. 電池用セパレータが非水電解液電池用セパレータである請求項10記載の電池用セパレータ。
12. 請求項10記載の電池用セパレータを用いてなる電池。
13. 電池が非水電解液電池である請求項12記載の電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C08J9/28, H01M2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C08J9/00, 9/04, 9/26, 9/28, H01M2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 7-133363, A (Toray Industries, Inc.), 23 May, 1995 (23.05.95), Claims (Family: none)	1,3-4 2,5-13
X A	JP, 10-204199, A (Mitsubishi Chemical Corporation, Oji Yuka Synthetic Paper Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claims; Par. Nos. [0027], [0032], [0044], [0054] & EP, 845490, A2	1,3-6 2,7-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)

Date of mailing of the international search report
21 November, 2000 (21.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05779

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/28, H01M2/16		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ C08J9/00, 9/04, 9/26, 9/28, H01M2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2000年 日本国実用新案登録公報 1996-2000年 日本国登録実用新案公報 1994-2000年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP, 7-133363, A (東レ株式会社), 23. 5月. 1995 (23. 05. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1,3-4 2,5-13
X A	JP, 10-204199, A (三菱化学株式会社, 王子油化合成紙株式会社), 4. 8月. 1998 (04. 08. 98), 特許請求の範囲, 【0027】, 【0032】, 【0044】, 【0054】 &EP, 845490, A2	1,3-6 2,7-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 13. 11. 00	国際調査報告の発送日 21.11.00	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9553

CLARK COUNTY

RECORDS